

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

MARIJA TOMAŠ

KROM KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

KROM KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

KANDIDAT:

Marija Tomaš

MENTOR:

izv. prof.dr.sc. Nikola Sakač

KOMENTOR:

doc.dr.sc. Anita Ptiček Siročić

VARAŽDIN, 2018.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

KROM KAO ONEČIŠĆIVALO OKOLIŠA

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **izv.prof. Nikole Sakača** i **doc.dr.sc. Anite Ptiček Siročić**.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 02.07.2018.

Marija Tomaš

(Ime i prezime)

74930550806

(OIB)

M. Tomaš

(Vlastoručni potpis)

Sažetak

Krom je kemijski element šeste skupine, metal srebrnasto bijele boje. Glavni izvor kroma u prirodi njegove su rude kromit i olovni kromat. Iako slabo zastupljen, krom stvara mnogo spojeva raznolike i značajne primjene. Kromov (III) klorid koristi se kao zaštitno sredstvo za koroziju, kromov (III) oksid kao zaštitni pigment, kromati i dikromati sastavni su dio pigmenata i bojila u tekstilnoj i kožarskoj industriji dok se Reineckova sol i kromna kiselina primjenjuju u kemijskoj industriji. Zbog široke primjene, antropogeni izvori kroma u okolišu su brojni. Unesen u okoliš, nalazi se u tlu, vodi i zraku te u prehrambenom lancu predstavljajući prijetnju za okoliš i zdravlje ljudi. Krom je esencijalni element potreban čovjekovom organizmu u izuzetno malim koncentracijama zbog regulacije glukoze u krvi. Glavni putevi unosa kroma u organizam su pluća, probavni trakt i adsorpcija preko kože. Krom ima jaka alergena svojstva zbog kojih može uzrokovati promjene na koži. Karcinogenim i otrovnim svojstvima, kromovi spojevi ponajviše utječu na dišne organe. Razvojem fitoremedijacije, metode za sanaciju tla, smanjuje se koncentracija kroma u tlu i sprečava se moguće onečišćenje tla, površinskih i podzemnih voda. Zakonodavnim sustavom određene su granične vrijednosti za krom u tlu, zraku i vodi te maksimalno dopuštene koncentracije kroma kojoj ljudska populacija može biti izložena. Kvantitativne analitičke metode za određivanje koncentracije kroma su metoda apsorpcijske spektrometrije i masena spektrometrija s induktivnom spregnutom plazmom.

Ključne riječi: *krom, onečišćivalo, okoliš, zakonska regulativa, zdravlje*

Sadržaj:

1. Uvod	1
2. Krom	2
2.1. Fizikalna i kemijska svojstva	2
2.2. Najznačajniji kemijski spojevi	3
3. Krom kao onečišćivalo okoliša	7
3.1. Onečišćenje tla	8
3.2. Onečišćenje vode	9
3.3. Onečišćenje zraka	11
4. Utjecaj kroma i njegovih spojeva na ljudsko zdravlje	14
5. Zakonska regulativa	18
6. Metode analize	23
6.1. Određivanje ukupnog kroma	23
6.2. Određivanje kroma (III) i kroma (VI)	24
7. Fitoremedijacija	26
8. Zaključak	29
9. Literatura	30
10. Popis slika	33
11. Popis tablica	34

1. Uvod

Teški metali u okolišu esencijalni su elementi, koji u izrazito malim količinama omogućuju vitalne i biokemijske funkcije živim organizmima dok u većim količinama imaju ozbiljne posljedice za čovjeka, živi svijet i okoliš. U teške metale ubrajaju se arsen, bakar, cink, kadmij, krom, kobalt, nikal, mangan, olovo, željezo i živa, koji u povećanim koncentracijama predstavljaju onečišćivalo u okolišu. Krom je slabo zastupljen element u Zemljinoj kori, ali se njegovi brojni spojevi nalaze u gotovo svim sastavnicama okoliša. Izvori kroma mogu biti prirodnog i antropogenog podrijetla odnosno mogu nastati nakon obrade metala i drveta, izrade vatrostalnog materijala, proizvodnje pigmenata; kao otpad u industriji plastike i čelika, tekstilne industrije, kemijske industrije, rafinerije, pirometalurgije, talionica; na odlagalištu otpada, tijekom šumskih požara i vulkanskih erupcija, primjenom fosfatnih gnojiva u poljoprivredi te kao nusproizvod u industriji teških metala i galvanizacijskih postupaka. Najčešća je upotreba kroma pri proizvodnji čelika, pigmenata, zaštitnih sredstava u bojama, za tekstil, gumu, staklo, u svrhu zaštite od hrđanja te može biti sadržan u cementu. Zbog štetnih, alergenih, otrovnih i/ili karcinogenih svojstava teških metala, Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) predložila je norme u kojima su navedene maksimalno dozvoljene koncentracije štetnih onečišćujućih tvari u okolišu i radnoj okolini. Onečišćujuće tvari predstavljaju prijetnju za ljudsko zdravlje ili trajnu štetu u tlu, zraku, vodi, okolišu, biljnom i životinjskom svijetu i Zemljinoj kamenoj kori, stoga je potrebna interdisciplinarna suradnja različitih struka pri očuvanju stanja okoliša. Pedologija, ekotoksikologija, hidrogeologija, kemijsko inženjerstvo i ekoinženjerstvo su grane znanosti koje prate kakvoću okoliša kao i utjecaj teških metala na sastavnice okoliša.

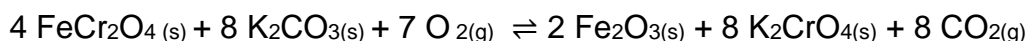
2. Krom

Krom je kemijski element šeste skupine koji se u prirodi pojavljuje u tlu, vulkanskoj prašini i dimu ili antropogenim unosom iz industrije čelika, kemijske industrije, obrade kože i drva. Otkrio ga je 1797. godine francuski kemičar Louis - Nicholas Vauquelin. Ime mu dolazi od grčke riječi *chroma* što znači boja, zbog obojenosti njegovih spojeva [1]. U prirodi se najčešće pojavljuje u obliku spojeva kromita $\text{FeO} \cdot x \text{Cr}_2\text{O}_3$ ili kao olovni kromat PbCrO_4 . U Zemljinoj kori ima ga oko 0.03 % čime ga se svrstava u skupinu manje rasprostranjenih elemenata [2]. Iako malo zastupljen u prirodi, primjene kroma i njegovih spojeva u različitim industrijama su brojne. Kromiranje je postupak zaštite drugih metala od hrđanja. Krom se koristi kao primjesa za čelik, broncu ili mjed čime povećava njihova svojstva tvrdoće i čvrstoće. Značajna primjena kroma je i u elektrotehnici gdje se za izradu žica upotrebljava slitina nikla i kroma (nikrom) zbog velikog električnog otpora. U ostalim industrijama i poljoprivredi, značajni su njegovi spojevi kromati i bikromati koji se upotrebljavaju kao pigmenti, zaštitna sredstva u bojama, za tekstil, gumu, staklo i tinte, za izradu vatrostalnog materijala galvanizacijskim postupcima, a katkada za štavljenje kože. Radioizotropni ^{51}Cr služi u nuklearnoj medicini za vezanje na eritrocite u svrhu praćenja duljine života eritrocita [3].

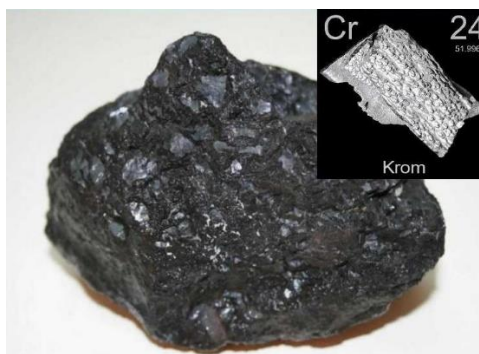
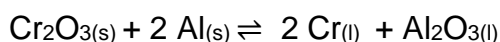
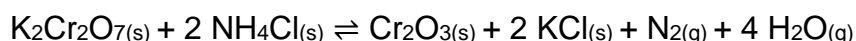
2.1. Fizikalna i kemijska svojstva

Krom je srebrnasto bijel sjajan metal s plavkastom nijansom koja se može polirati do visokog sjaja. Sastoji se od 24 protona u jezgri pa se u periodnom sustavu elemenata nalazi na početku šeste skupine, slika 1 [1]. Nema mirisa ni okusa, tali se pri 1800 °C dok mu je temperatura vrelišta pri 2600 °C. Vrlo je tvrd metal koji na zraku i pod vodom ne oksidira te je vrlo otporan prema kiselinama. Ne otapa se ni u dušičnoj kiselini ni u njenoj smjesi s kloridnom kiselinom, zlatotopci. Polako se otapa u razrijeđenoj kloridnoj i razrijeđenoj sumpornoj kiselini, no otapanje postaje brzo ako se upotrijebi vruća kloridna ili koncentrirana sumporna kiselina [2]. Pasivnost kroma u nitratnoj kiselini veća je od svih drugih metala i

zato je pogodan za zaštitu metala od korozije. Također, u dodiru s kisikom ili vodenom parom prevlači se vrlo tankim slojem oksida otpornim na koroziju. Elementarni krom nije otrovan, a za njegovo dobivanje koristi se kromit koji se zagrijava s kalijevim karbonatom u prisutnosti zraka prema:



Zakiseljavanjem kalijevog kromata i željezo (III) oksida dobiva se kalij dikromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Slika 1. Krom

2.2. Najznačajniji kemijski spojevi

Kromovi spojevi najčešće se pojavljuju u tri oksidacijska stanja: +2, +3, +6; i svi su obojani. Cr^{2+} jedno je od najjačih redukcijskih sredstava u vodenim otopinama. Cr^{3+} je najstabilnije oksidacijsko stanje kroma, esencijalni je metal koji za čovjeka i životinje ima važnu ulogu u metabolizmu inzulina kao faktor tolerancije prema glukozu [3]. Nalazi se u zemlji i netoksičan je za biljke, no može biti toksičan za čovjeka izazivajući alergijske reakcije te ima karcinogena svojstva. Ipak, toksičnost mu je niska zbog niske apsorpcije (oko 0,5 %) [5]. Cr^{6+} karakterizira

visoka apsorpcija i stupanj oksidacije, topljivost u vodi, olakšana penetracija kroz stijenke membrane koje ga čine izrazito toksičnim ionom.

Kromovi oksidi nastaju u svim navedenim oksidacijskim stanjima. Kromov (II) oksid je spoj alkalnih svojstava, kromov (III) oksid amfoternih dok je kromov (VI) oksid kovalentan, kiseli spoj. Kromov (III) oksid (Cr_2O_3) najstabilniji je od svih oksida i netopljiv je u vodi. Ako je prethodno žaren, ne otapa se ni u kiselinama ni u lužinama [2]. Cr_2O_3 je zeleni prah koji pri visokim temperaturama tvori kristale crne boje metalnog sjaja. Upotrebljava se kao pigment *kromovo zelenilo*, za dobivanje elementarnog kroma te bojanje stakla i porculana. Kao primjesa korundu, tvori kristale mješance dragog kamena rubina koji se koristi kao laserski materijal [5]. Kromov (VI) oksid jako je oksidacijsko sredstvo topljivo u vodi, a slabo je topljiv u koncentriranoj sumpornoj kiselini [2]. Kristal je tamnocrvene boje, otrovan i može biti eksplozivan. Upotrebljava se za elektroplatiniranje kromom, elektrolitičko dobivanje elementarnog kroma te u medicini.

Kromov (II) hidroksid $\text{Cr}(\text{OH})_2$ nastaje reakcijom Cr^{2+} iona i lužine kao žuti talog. Bazičnih je svojstava, otapa se samo u kiselinama i na zraku vrlo lako oksidira u kromov (III) hidroksid [2]. Kromov (III) hidroksid $\text{Cr}(\text{OH})_3$ može nastati reakcijom Cr^{3+} iona i lužina kao zelenkastosivi talog. Iako je topljiv u kiselinama i lužinama, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ najnetopljiviji je spoj kroma, tablica 1 [6]. Otapanjem u lužinama tvori smaragdnozelenu otopinu ortokromitnog iona $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, a otapanjem u kiselinama produkt su krom (III) soli. Zagrijavanjem gubi vodu i prelazi u krom (III) oksid.

Tablica 1. Teško topljivi spojevi trovalentnog kroma

Teško topljivi spojevi kroma	pK_{pt}
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	30,2
CrAsO_4	20,1
CrPO_4	22,6

Slabo topljivi spoj kroma je krom (II) acetat koji predstavlja najstabilniju kromovu sol, a nastaje kao crveni talog ako se otopini Cr^{2+} iona doda natrijev acetat [2]. Cr^{2+} ulazi u reakcije s halogenidima tvoreći kromosome (II) halogenide topljive u vodi. Izravnom sintezom kroma i joda nastaje CrI_2 dok ostali halogenidi nastaju

reakcijom pri 700 °C [5]. Cr³⁺ također reagira i s halogenidima. Izravnom sintezom s klorom i bromom pri visokoj temperaturi nastaju bezvodni krom (III) klorid i krom (III) fluorid. Bezvodni krom (III) klorid (CrCl₃) slabo je topljiv u vodi, a upotrebljava se za dobivanje kroma, kromiranje čelika i sintezu organskih spojeva [5]. Trihalogenidi tvore hidrate od kojih je najpoznatiji heksahidrat triklorida kao primjer hidratne izomerije [2]. Postoje tri izomera CrCl₃ x 6 H₂O različite strukture, ljubičastosive, svijetlozelene ili tamnozelene boje.

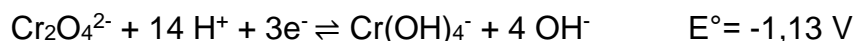
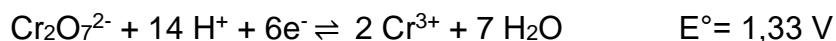
Krom (III) sulfat (Cr₂(SO₄)₃) nastaje taljenjem krom (III) hidroksida s kalijevim disulfatom ili otapanjem hidroksida u sumpornoj kiselini. Iz vodene otopine mogu se iskristalizirati ljubičasti sulfat s devet ili osamnaest molekula vode i zeleni sulfat sa šest molekula vode. Kristalizacijom iz otopina koje sadrže sulfate drugih metala nastaju tamnoljubičasti kristali kromova alauna [2].

Cr³⁺ čini mnogo kompleksnih spojeva. Najstabilniju grupu Cr³⁺ kompleksa čine amini dok je od tiocijanatnih kompleksa najpoznatija Reineckova sol, čija je upotreba značajna u analitičkoj kemiji.

Najznačajniji spojevi šesterovalentnog kroma su kromati CrO₄²⁻ i dikromati Cr₂O₇²⁻. Kromat ion je žute boje i ima tetraedarsku strukturu. Dodatkom kiseline otopinama kromata žuta boja mijenja se u narančastu zbog stvaranja dikromat iona:



Dikromat ion u kiselim otopinama vrlo je jako oksidacijsko sredstvo dok je kromat ion u lužnatom mediju slabo oksidacijsko sredstvo, što je vidljivo iz potencijala redoks jednadžbe:

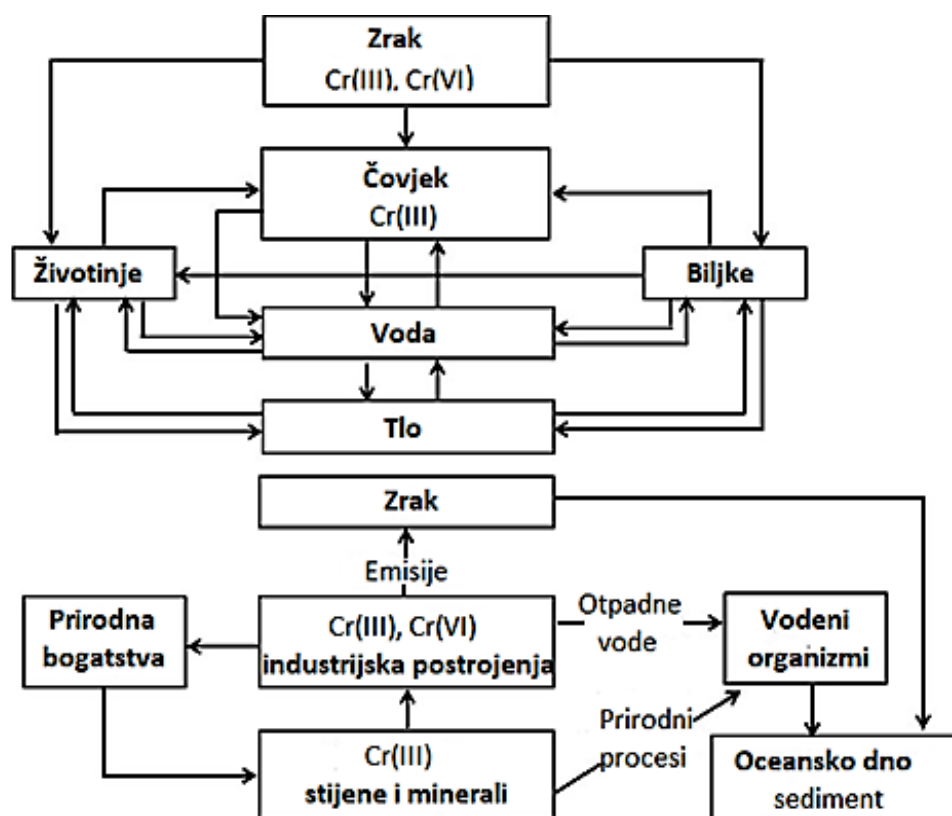


Kromati i dikromati sastavni su spojevi bojila i pigmenata. Kalij dikromat nije higroskopian, dobiva se prekrizacijom iz vodenih otopina i upotrebljava u analitičkoj kemiji i proizvodnji šibica. U fotografskoj industriji koriste se kristali

kalijevog kromata i dikromata. Najvažniji predstavnik dikromata je natrijev dikromat $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, kristal narančastocrvene boje, lako topljiv u vodi. Koristi se kao sirovina za dobivanje ostalih kromovih spojeva, kao katalizator, za površinsku obradu metala i impregnaciju drveta. Važnu ulogu ima i natrijev kromat, kristal žute boje, koji se upotrebljava kao sredstvo pri bojanju tekstila i kromiranju [5]. Peroksodikromati modre boje nastaju ako se u kisele otopine dikromata dodaje otopina vodikovog peroksida. Peroksodikromatni ioni su stabilni u eteru pa dodatkom etera i peroksidne otopine u zakiseljenu vodenu otopinu vodikovog peroksida, peroksodikromatni ion boji eter u modru boju, zbog čega se primjenjuje za dokazivanje kroma u analitičkoj kemiji [2]. Otrovna svojstva sadrže topljivi alkalijski dikromati i kromna kiselina. Kromna kiselina H_2CrO_4 tekućina je žutocrvene boje, vrlo je jako oksidacijsko sredstvo koje ima i pozitivnu primjenu odnosno koristi se kao dio krom sumporne kiseline koja služi za čišćenje laboratorijskog posuđa.

3. Krom kao onečišćivalo okoliša

Onečišćivanje okoliša je promjena stanja okoliša, a nastaje kao posljedica nedozvoljene emisije i/ili drugog štetnog djelovanja, izostanka potrebnog djelovanja ili utjecaja zahvata koji može promijeniti kakvoću okoliša. Onečišćujuća tvar je tvar ili skupina tvari, koje zbog svojih svojstava, količine ili unosa u okoliš, odnosno u pojedine sastavnice okoliša, mogu štetno utjecati na zdravlje ljudi, biljni i/ili životinjski svijet, odnosno biološku i krajobraznu raznolikost [7]. Krom se kao i svi ostali teški metali u okolišu javlja iz prirodnih i antropogenih izvora. Kromit i krom oksid su prirodni izvori kroma. Krom, krom oksid, spojevi trovalentnog kroma s organskim i anorganskim ligandima uobičajeni su oblici kroma u otpadu iz obrade metala, drveta, iz industrije plastike, rafinerije, pirometalurgije i odlagališta otpada. Unesen u okoliš nalazi se u tlu, vodi i zraku te u prehrambenom lancu, a kruženjem u prirodi utječe na sve sastavnice okoliša. Šesterovalentni oblik kroma nalazi se u zraku i potocima gdje se tijekom reakcije s organskim tvarima reducira u trovalentni oblik čiji neadsorbirani kompleksi dopijevaju u Zemljinu koru i oceane. Postoji potpuni ciklus kruženja kroma, od stijena ili tla do biljaka, životinja i natrag u tlo, slika 2 [8]. Dio kroma dopijeva u oceansko dno putem vodnih nanosa rijeka, mora i kanalizacije. Vodni nanosi mogu sadržavati čestice stijena i tla, životinjske i ljudske izlučevine koje sadrže krom. Drugi dio ciklusa obuhvaća krom oslobođen šumskim požarima i ispušnim plinovima industrija u šesterovalentnoj formi, koji dopijevaju u vodu i zrak, pri čemu krom iz zraka završava na tlu ili opet na dnu oceana kao sediment.



Slika 2. Kruženje kroma u prirodi

3.1. Onečišćenje tla

Tlo se definira kao površinski sloj zemljine kore sastavljen od mineralnih čestica, organske tvari, vode, zraka i živih organizama, koji povezuje litosferu, atmosferu i hidrosferu te obuhvaća veći dio biosfere. Prema kemijskom sastavu sadrži 90% organskih spojeva i 10% elemenata poput sumpora, fosfora, dušika, kalija, kalcija i magnezija. U tlu se odvijaju brojni procesi, no najznačajniji utjecaj imaju kemijski procesi oksidacije, hidrolize i otapanja koji direktno utječu na raspadanje stijena. Poljodjelskim aktivnostima tlo može biti kontaminirano teškim metalima, dušikom i fosforom iz gnojiva, koji se vežu na čestice tla i stijene ili dopiru do podzeme vode. Teški metali u tlu podijeljeni su na esencijalne elemente u koje se ubraja krom, elemente potrebne za rast i razvoj biljaka i fitotoksične elemente. Izvori kontaminacije tla teškim metalima su metalurška, metaloprerađivačka i elektronička industrija, rudarenje, postrojenja za obradu otpadnih voda, područja

zahvaćena ratnim djelovanjima ili vojni poligoni, odlagališta otpada, poljoprivredna gnojiva i cestovni promet [9]. Krom se u tlu pojavljuje u trovalentnom i šesterovalentnom obliku dok ga biljke primaju u obliku trovalentnog kroma Cr^{3+} ili dikromata CrO_4^{2-} .

Biljke sadrže niske koncentracije kroma, od 0.02 do 1 mg/kg, a postaju toksične ako sadrže više od 5 mg/kg [10]. U tablici 2. prikazani su postotni udjeli kroma u poljoprivrednim tlima Welsa i Engleske [10], gdje su antropogeni izvori onečišćenja kromom u tlu kemijska industrija, industrija čelika, otpatci kožarske industrije za štavljenje, poljoprivredne aktivnosti te primjena fosfatnih gnojiva.

Tablica 2. Postotni udjeli kroma u poljoprivrednim tlima Welsa i Engleske

Izvori onečišćenja kromom u tlu	Postotni udio onečišćenja [%]
Industrijski otpad	37
Mineralna gnojiva i vapno	24
Atmosferska depozicija	16
Kanalizacijski mulj	16
Organska gnojiva	7

3.2. Onečišćenje vode

Voda je najrasprostranjeniji i najznačajniji spoj u prirodi. Vodeni okoliš dijeli se na osnovi fizikalno-kemijskih i mikrobioloških karakteristika na slatkovodni, estuarijski, morski okoliš i podzemne vode. Mineralni sastav vode ovisi o sastavu geoloških slojeva kroz koje prolazi i dubine na kojoj se nalazi, otapajući brojne minerale. U otpadnim vodama, sastav ovisi o prisutnosti anorganskih tvari: lužine, kiseline, soli, metali, pijesak, čestice rude i anorganskih tvari odnosno otpadaka iz kućanstava i industrija. Teški metali, uključujući krom, uklanjaju se u primarnom stupnju obrade fizikalnim i fizikalno-kemijskim metodama pri procesu obrade otpadne vode. Oborinske vode koje ispiru poljoprivredne površine ili odlagališta otpada predstavljaju rizik za onečišćenje tla i podzemne vode. Krom u otpadnim

vodama potječe iz tekstilne i kožarske industrije. Krom može biti sadržan u materijalima za tekstilno oplemenjivanje ili u prirodnim vlaknima biljaka koje imaju ulogu tekstila. Za određivanje koncentracije kroma u vodi pogodni su anorganski i organski reagensi. Prema hrvatskim normama, teški metali u vodama i tekstilnim materijalima određuju se spektrometrijski, metodom apsorpcijske spektrometrije ili spektrometrijski, induktivno spregnutom plazmom [6]. Globalni izvori kroma u vodenim ekosustavima su metalurška industrija, kanalizacijski sustavi, kemijska industrija i atmosferski talog (tablica 3) dok je prirodno onečišćenje kromom uzrokovano erozijom čestica tla [11].

Tablica 3. Postotni udjeli izvora onečišćenja kromom u vodi

Izvori onečišćenja kromom u vodi	Postotni udio onečišćenja [%]
Otpadne vode	32,2
Metalurška industrija	25,6
Kanalizacija ispuštena u oceane	13,2
Kemijska industrija	9,3
Taljenje i rafiniranje obojenih metala	8,1
Atmosferski talog	6,4

Šumski požari mijenjaju fizikalna i biokemijska svojstva tla što omogućava oslobađanje teških metala iz tla i vegetacije, mobilizaciju uslijed erozije, emisiju u zrak, zemlju i vodeni okoliš. Prema istraživanjima na području SAD-a, Australije, Kanade, Meksika, Litve i Portugala uočeno je višestruko povećanje koncentracija određenih metala (As, Cu, Pb, Cr, Fe, Zn, Mn) u uzorcima vode na vodenim površinama izloženim velikim požarima [12]. Bitan čimbenik onečišćenja su industrije koje koriste krom u svrhu zaštite od korozije. Kontaminacija kromom iz antropogenih izvora veća je u vodi nego u atmosferi. Ukoliko su prisutne veće količine organskih tvari, šesterovalentni oblik kroma reducirati će se u trovalentni oblik. Ako ne dođe do adsorbiranja trovalentnog oblika, tada će on stvarati velike komplekse netopljive u vodi [11].

Krom je element koji služi za klasifikaciju kakvoće voda i njegove soli se povezuju s kroničnim trovanjima. Prvoj skupini pokazatelja kakvoće pripadaju pokazatelji

za ocjenu opće ekološke funkcije voda dok su u drugoj skupini pokazatelji obuhvaćeni posebnim programom nadziranja za širu ocjenu opće ekološke funkcije i utvrđivanja uvjeta za određene namjene: metali, organski spojevi i radioaktivnost [13]. Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe propisane su granične koncentracije pojedinih pokazatelja u vodi, a granične vrijednosti anorganskih tvari prikazane su u tablici 4 [14]. Krom se određuje kemijsko sanitarno zdravstvenom analizom anorganskih tvari koje se svrstavaju u skupine tvari koje djeluju toksično i tvari koje mogu izazvati organoleptičke smetnje u organizmu.

Tablica 4. Kemijski parametri zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju

Anorganska tvar	µg / L
Antimon, Sb	5
Arsen, As	10
Cijanidi, CN	50
Kadmij, Cd	5
Krom, Cr	50
Nikal, Ni	20
Olovo, Pb	10
Selen, Se	10
Živa, Hg	1

3.3. Onečišćenje zraka

Tvari u zraku koje predstavljaju onečišćenje su aerosoli, plinovi i pare. Izvor većine onečišćenja u atmosferi predstavljaju ispušni plinovi iz dimnjaka industrijskih pogona u blizini naseljenih mjesta. Takva onečišćenja predstavljaju lokalni problem za zajednicu i okoliš u kojem je pogon smješten [13]. Metali se u atmosferi pojavljuju iz industrijskih procesa i iz ispušnih plinova motora s unutrašnjim izgaranjem. Izvori kroma u zraku su šumski požari i vulkanske erupcije u koncentracijama manjim od 0.1 µg/m³ te antropogena emisija kroma kao nusproizvod industrije teških metala. Povećana apsorpcija metala opažena

je kod stanovnika koji žive u blizini lokalnih izvora, primjerice talionica, rafinerija i kemijskih industrija [13]. Koncentracije kroma variraju ovisno o lokaciji. Prosječne koncentracije kroma u zraku u SAD-u iznose od $0.015 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Visoke koncentracije kroma izmjerene su u blizini toplana ($100 - 1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$), uz cemetna postrojenja ($10 - 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) te industrije željeza i čelika ($100 - 1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [8]. Na temelju istraživanja, zaključeno je da će koncentracija kroma biti viša u blizini industrijskih postrojenja, a u većini neurbanih područja koncentracije kroma su zanemarive. Prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije, koncentracije kroma kreću se od $0.005 - 2.6 \text{ ng}/\text{m}^3$ pri čemu su koncentracije u ruralnim područjima manje od $10 \text{ ng}/\text{m}^3$ dok u urbanim iznose $10 - 30 \text{ ng}/\text{m}^3$ [11]. Naveći udio kroma u zraku iz antropogenih izvora proizlazi iz ferokromnih postrojenja i rashladnih tornjeva u kojima se koristi kao inhibitor korozije. Modernizacijom postrojenja smanjuje se emisija kroma njegovom oporabom. Ovisno o izvoru, kemijska struktura kroma u zraku je različita. Izvor trovalentnog kroma je metalurška industrija u kojoj pri proizvodnji kromata može doći do ispuštanja kromne prašine. Korištenjem različitih sprejeva dolazi do emisije kromne kiseline u zrak. Mogući izvori šesterovalentnog kroma u zraku su iz procesa sagorijevanja i šumskih požara. Iako razina oksidacije kroma iz tih izvora nije kvantitativno određena, toplina gorenjem stvara šesterovalentni krom. Najvažnija komponenta kroma je kromov trioksid (CrO_3) koji je kao i ostale šesterovalentne komponente u zraku stabilan. No, u doticaju s organskim tvarima, vanadijevim i arsenovim kationima ili hidrogensulfatnim ionom u zraku, šesterovalentni krom se reducira u trovalentni [15].

Prosječni promjer kromovih čestica u atmosferi iznosi $0.1 \mu\text{m}$. Kretanje čestica u zraku ovisno je o promjeru, a čestice se kreću zrakom procesima suhog i mokrog taloženja. Brzina suhog taloženja je $0.5 \text{ cm}/\text{s}$ što ovisi o veličini čestice [15]. Mokro taloženje je kretanje kromovih čestica putem oborina. Prosječno vrijeme zadržavanja kromovih čestica u zraku je 10 dana što nije dovoljan vremenski period za prelazak u dublje slojeve atmosfere. Na temelju toga, može se zaključiti da se krom u zraku nalazi samo u troposferi iako zasad nije utvrđeno prelaze li kromosome čestice iz troposfere u stratosferu i nadalje u ozonosferu.

Kromni dimovi i prašina sadržani u zraku mogu oštetiti sluznice dubljih dijelova dišnih organa i dovesti do pojave bronhalne astme [16]. Zbog svega navedenog, Europska regija Svjetske zdravstvene organizacije (SZO) 1987. godine napravila je procjenu rizika od karcinogena i svrstala krom među karcinogene u zraku. Jedinični rizik je rizik uz izloženost jediničnoj koncentraciji karcinogena tijekom cijelog života. Pri toj procjeni rizika pretpostavljen je linearni odnos između razine rizika i razine izloženosti, tj. dva puta veća koncentracija dati će dva puta viši rizik [13]. U tablici 5 vidljiva je procjena rizika od karcinogena s pripadajućim jediničnim rizikom [13].

Tablica 5. Procjena rizika od karcinogena

Karcinogen	Jedinični rizik	Sijelo tumora
Akrilonitril	2/100.000	Pluća
Arsen	4/1.000	Pluća
Benzen	4/1,000.000	Krv
Krom (VI)	4/100	Pluća
Nikal	4/10.000	Pluća
Policiklički aromatski ugljikovodici	9/100	Pluća
Vinil klorid	1/1,000.000	Jetra

4. Utjecaj kroma i njegovih spojeva na ljudsko zdravlje

Prema toksičnom učinku, teški metali su otrovi koji inhibiraju tloške enzime, a njihove soli su otrovi koji oštećuju sluznice i kožu. Klasifikacijom prema glavnim patofiziološkim značajkama otrova, soli teških metala pripadaju korozivnim otrovima, koji imaju učinak na području kontakta ili na organ izlučivanja [13]. Teški metali i njihove soli slabo su topljivi ili netopljivi spojevi koji se izlučuju stolicom iako se krom pretežito izlučuje mokraćom.

Potrebna količina kroma u ljudskom organizmu iznosi 6 mg. U organizam se krom unosi uglavnom hranom u rasponu od 0,03 do 0,3 mg [3]. Prekomjernim unosom kroma u organizam može doći do negativnih učinaka na ljudsko zdravlje. Primarni negativni utjecaj na zdravlje je oštećenje kože i sluznice dišnih organa koje može izazvati alergijske, toksične i karcinogene učinke.

Maksimalno dopuštena koncentracija (MDK) je najveća koncentracija neke tvari kojoj smije biti izložena populacija tijekom cijeloga životnoga vijeka, a da pritom ostane zdrava [13]. Uz maksimalne koncentracije propisani su i preporučeni dnevni unosi esencijalnih elemenata uključujući krom, tablica 6 [13].

Tablica 6. Preporučeni dnevni unos nekih esencijalnih i vjerojatno esencijalnih elemenata

Element	Preporučeni dnevni unos (mg/dan)
Kalcij	800
Magnezij	300 – 350
Fosfor	800
Željezo	10 – 20
Selen	0,05 – 0,070
Cink	15
Jod	0,15
Bakar	1,5 – 3,0
Krom	0,05 – 0,20
Mangan	0,002 – 0,005
Molibden	0,075 – 0,250

Pravilnikom o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima [17] dane su granične vrijednosti izloženosti na radu i kratkoročne granične vrijednosti izloženosti te su obuhvaćeni svi kromovi spojevi s otrovnim, karcinogenim ili mutagenim svojstvima.

Glavni putevi unosa kroma su pluća, probavni trakt i adsorpcija preko kože. Razdjeljuje se u jetru, bubrež, slezenu, a manje količine u mozak, mišiće i testise [3]. Mobilizaciju trovalentnog kroma iz tkiva vrši faktor nazvan *Glucosa-Tolerance-Factor* (GTF). GTF faktor čini kompleks od jednog atoma kroma, jedne molekule nikotinske kiseline i dviju aminokiselina, cisteina i glicina [18].

Krom ima tendenciju povišenja vrijednosti kod žena tijekom trudnoće. GTF faktor vrši mobilizaciju kroma u trudnoći iz tkiva majke do fetusa. Koncentracija kroma u serumu je statistički značajno viša u trudnoći nego u stanjima izvan trudnoće [18]. Visok sadržaj kroma u hrani majke povećava količinu kroma u fetusu [3]. Trovalentni oblik kroma u organizmu ne može prodirati u krvnu stanicu pa se nakuplja na njenoj površini zbog čega se brže oslobađa iz organizma od šesterovalentnog oblika. Šesterovalentni oblik topljiv je u vodi, vrlo brzo se transportira krvlju do tkiva i veže za eritrocite.

Udisanjem kromovih para i plinova u zraku dolazi do apsorpcije tih spojeva u tkivima ljudi i životinja. U laboratorijskim istraživanjima na miševima i štakorima, miševi su bili izloženi koncentraciji kroma u zraku u rasponu od 1 do 2 mg/m³, a štakori koncentraciji 2-3 mg/m³ [8]. Količina kroma koja se apsorbirala udisanjem ovisila je o veličini čestica, topljivosti u tjelesnim tekućinama i o reakciji dušnih sluznica na krom. Veće čestice od 5 µm talože se na područjima nosne šupljine, dušnika i bronhija dok će čestice manje od 2 µm prolaziti do alveola [8]. Čestice šesterovalentnog kroma su topljive u vodi te se one brzo apsorbiraju u krvi. Čestice kromita netopljivog u vodi prijanjaju se na makrofage i teško se otklanjaju. Iz plućnih alveola šesterovalentni krom prelazi u krv, veže se za eritrocite i razdjeljuje po organima. Šesterovalentni krom lako prelazi u staničnu membranu preko anionskog transportnog sustava. Kada je u stanici, reducira se u trovalentni krom pomoću intracelularnih tvari [3]. Kromni dimovi i prašina te magla kromne kiseline uzrokuju iritaciju i crvenilo sluznica oka, nosa, grla i dišnog sustava, mogu oštetiti sluznice dubljih dijelova dišnih organa, izazvati upalu s perforacijom dijela

nosnog septuma, krvarenje iz nosa i nadražajni kašalj te dovesti do pojave bronhalne astme. Ulceracije nosnog septa pojavljuju se u radnika izloženih visokim koncentracijama spojeva sa šesterovalentnim kromom pri kromiranju elektrolitičkim postupkom iz magle kromne kiseline i oksida. Iste promjene zapažene su i kod kemijske obrade kromitne rude, u radnika izloženih prašini kromata i kromova trioksida [3]. Ulceracijom nosnog septuma dotok krvi do sluznice je spriječen, a tkivo na tom mjestu propada pa se kroz desetak dana septum probuši. Simptomi su često krvarenje iz nosa i rinoreja dok osjet njuha gotovo nikad nije oštećen.

Bronhalna astma i iritativni bronhitis su bolesti prouzročene dugotrajnom izloženošću topljivim spojevima šesterovalentnog kroma, a popraćene su boli u prsištu, kašljem i dispnejom. Pneumopatija stvara male pravilne sjene u plućnom parenhimu čiji je uzročnik trovalentni krom.

Utvrđena je povezanost izloženosti šesterovalentnog kroma s karcinomom pluća u radnika, koji su više od desetljeća izloženi kromovim spojevima, ponajviše kromatima cinka, kalcija i olova te dimu kromova trioksida. Karcinomi su najčešće locirani u perifernim dijelovima bronhalnog stabla. Iako mogu biti prisutne sve vrste karcinoma, histološki je najčešći anaplastički *oat-celled* karcinom [3].

Krom ima najjača alergena svojstva u usporedbi s ostalim metalnim alergenima, kobaltom i niklom. Razne su vrste kroničnih učinaka na koži koje se manifestiraju u obliku kromnih ulcelarija, ekcema, kromnih ulkusa i dermatitisa. Zbog prekomjerne izloženosti dolazi do promjena u obliku ekcema i kromnih ulkusa koji predstavljaju rane točkastog izgleda na površini dok se ispod potkožnog tkiva šire u dubinu. Takve promjene kod pacijenata prestaju nedugo nakon uklanjanja pacijenta od izvora izloženosti. Vulgarni ekcem može biti prouzročen nakon dulje ekspozicije cementu, a nastaje kao posljedica specifične senzibilizacije na alergene u cementu, za sada poznate kromosome i kobaltove topive soli [19]. Kontaktni dermatitis može biti alergijski i iritativni. Alergijski se pojavljuje pri profesionalnom dodiru s niskim do umjereno povišenim koncentracijama kromata [3], a spojevi šesterovalentnog kroma uzrokuju iritativni dermatitis na području vrata i ručnoga zgloba. Alergijski dermatitis karakteriziraju suhi eritem, papule, vezikule, ekcem na rukama, nogama, vjeđama i vratu. Eksemi mogu biti

ograničeni, generalizirani ili numularni. Šesterovalentni krom prolazi u kožu kroz žlijezde znojnice, nakon čega se u dermisu kože reducira u trovalentni krom, koji reagira s proteinima i tvori čvrsti kompleks antigen – protutijelo [3].

U liječenju promjena na koži i nosnoj sluznici pomaže primjena masti s kelatom CaNa_2EDTA [16]. Potrebno je izbjegavati svaku izloženost kromom ukoliko pacijent boluje od kroničnih bolesti dišnih organa, atopijskih bolesti i vidljivih sluznica, kontaktnog dermatitisa, kroničnog ekcema i psorijaze. Takvim pacijentima je preporučljivo obavljati preglede spirometrije na godišnjoj bazi, a svakih pet godina obavljati bronhoprovokativni test i testiranje na kontaktne alergene. Preporučljivo je svim zdravim osobama izbjegavati svaki izravan dodir s kromovom kiselinom i kromatima znajući koliko često izazivaju bolesti kože.

Ingestija većih količina šesterovalentnog kroma uzrokuje pojavljivanje gastrointestinalnih simptoma. Manifestiraju se obilnim krvarenjima iz probavnog trakta koja mogu dovesti do kardiovaskularnog šoka sa smrtnim posljedicama. Ako bolesnik preživi ovu fazu bolesti, često ima trajnu nekrozu bubrežnih tubula praćenu anurijom, proteinurijom, hematurijom i uremijom, kao i oštećenje jetre [3]. Kod izloženosti kromnoj kiselini potrebno je obavljati pregled funkcionalnog ispitivanja jetre.

Medicinska obrada kod izloženosti kromom obuhvaća klinički pregled, laboratorijski minimum, spirometriju, funkcionalno ispitivanje jetre, alergološko ispitivanje epikutanim testom. Za utvrđivanje koncentracija u organizmu primarno se vrši analiza putem mokraće, jer se krom vrlo brzo izlučuje mokraćom i nema mogućnosti kontaminacije uzorka. Krom je sadržan u iglama od nehrđajućeg čelika što izaziva problem pri analizi kroma u krvi i serumu. Kao materijal gradi i protetske materijale čime također može prouzročiti negativne učinke po zdravlje. Epikutanim alergološkim testom tzv. *patch testom* na trinaest alergena utvrđeno je da su protetski materijali u dugotrajnom i izravnom doticaju s oralnim tkivima, pri čemu podliježu korozijskim procesima, što rezultira oslobađanjem iona metala koji kao hapteni grade antigene, odnosno alergene, dovodeći do senzibilizacije organizma, a kasnije i do alergijskih bolesti [20]. Najznačajniji alergeni u protetskim materijalima su nikal, kobalt i krom pri čemu je najveća mogućnost pojave alergije kod pacijenata s bolestima sluznice usne šupljine.

5. Zakonska regulativa

Zakonodavstvo Republike Hrvatske određeno je temeljnim propisima kao što su zakoni, strategije, uredbe i pravilnici. Postavši punopravnom članicom Europske unije 1. srpnja 2013. godine, u hrvatskom zakonodavstvu donesene su mnoge preinake, ponajviše u zakonodavnim aktima vezanim uz zaštitu okoliša u svrhu očuvanja njenih sastavnica i ljudskoga zdravlja. Krom kao onečišćivalo okoliša svrstan je u brojne pravilnike vezane uz očuvanje tla, zraka i voda te je propisana njegova upotreba, mjere zaštite i nepovoljni utjecaji na ljudsko zdravlje i okoliš.

Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta NN 9/2014 od onečišćenja [21], krom je svrstan među onečišćujuće tvari te su propisane njegove granične vrijednosti u tlu. Zaštita zemljišta od onečišćenja provodi se zabranom, sprječavanjem i ograničavanjem unošenja onečišćujućih tvari u zemljište kao i poduzimanjem drugih mjera za njegovo očuvanje. Onečišćujuće tvari su teški metali (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) i potencijalno toksični esencijalni elementi (Zn i Cu), organske onečišćujuće tvari (pesticidi, industrijske kemikalije, nusproizvodi izgaranja i industrijskih procesa), radionuklidi i patogeni organizmi [21]. Poljoprivredno zemljište smatra se onečišćenim kada sadrži više teških metala od maksimalno dopuštenih količina izraženih u mg kg^{-1} što je za krom prema Pravilniku utvrđeno za pjeskovito, praškasto-ilovasto i glinasto tlo. Tako je za glinasto tlo MDK za krom $1.0 - 2.0 \text{ mg kg}^{-1}$, praškasto-ilovasto $0.5 - 1.0$ te za pjeskovito tlo u rasponu $0.0 - 0.5 \text{ mg kg}^{-1}$.

Prema ISO 10381-1:2009 definirane su potrebne količine uzoraka tla i transport uzoraka tla za uzorkovanje [22]. Količine uzoraka tla ovise o tipu i vrstama onečišćenja koje se istražuju te o broju planiranih laboratorijskih analiza tla. Za većinu laboratorijskih analiza potrebno je 5 do 50 grama pripremljenog uzorka. Tijekom uzorkovanja koriste se posude od polietilena i stakla koje je potrebno čuvati u hladnjacima pri temperaturi do 4°C s vremenom čuvanja od 48 sati [10]. Pohrana uzoraka opisana je Vodičem za dugotrajno i kratkotrajno skladištenje uzoraka tla ISO 18512:2009 [23]. Uzorci se čuvaju u za to namijenjenim, čistim, neonečišćenim, dobro provjetrenim, hladnim i mračnim prostorijama u zrakosuhom stanju. Uzorci trebaju biti obilježeni čitko i po odgovarajućoj

nomenklaturi na temelju koje se može slijediti povijest uzimanja uzorka. Uzorak treba biti obilježen dvostruko, na ambalaži i unutar ambalaže [10].

Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe dane su vrijednosti dozvoljenih koncentracija kroma. U vodi za piće granična vrijednost ukupnog kroma iznosi 50 µg/L [14]. Za površinske vode i sustav javne odvodnje zadane su granične vrijednosti ukupnog kroma i šesterovalentnog kroma pri čemu su dozvoljene količine istog iznosa. Tako je za ukupni krom u površinskim vodama i sustavu javne odvodnje dozvoljena granična vrijednost 0,5 mg/L dok za krom (VI) iznosi 0,1 mg/L [24].

Uredbom o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora propisane su vrijednosti za praškaste anorganske tvari u otpadnom plinu. Granična vrijednost emisije (GVE) je najveća dopuštena emisija, izražena ili koncentracijom onečišćujućih tvari u ispušnim plinovima i/ili količinom ispuštanja/unošenja onečišćujućih tvari u određenom vremenu [25]. Krom i njegovi spojevi pripadaju trećem razredu štetnosti pri masenom protoku od 5 g/h ili više od 1 mg/m³. Istom uredbom definiraju se i granične vrijednosti emisija za karcinogene tvari gdje su ubrojeni spojevi šesterovalentnog kroma izuzevši barijev i olovni kromat pri masenom protoku od 0.15 g/h ili više od 0.05 mg/m³ kao karcinogeni prvog razreda štetnosti. Pri tehnološkom procesu žarenja boksita, dolomita, magnezita, vapnenca, gipsa, diatomejske zemlje, kvarcita i šamota krom i njegovi spojevi u praškastom obliku ograničeni su na vrijednost 10 mg/m³. Kod tehnološkog procesa dobivanja stakla i staklenih vlakana propisane su vrijednosti zbroja masenih koncentracija Cd, As, Co, Ni, Se, Sb, Pb, Cr, Cu i Mn pri masenom protoku od 25 g/h ili više 5mg/m³ te zbroj masenih koncentracija Cd, As, Co, Ni, Se, Cr (VI) 1 mg/m³. Krom je naveden kao onečišćujuća tvar u postrojenjima za spaljivanje i suspaljivanje otpada s graničnom vrijednosti od 0,5 mg/m³ u otpadnom plinu. Uredbom je, osim graničnih vrijednosti, opisano i vrednovanje i praćenje emisija, način smanjivanja emisija kao i pravovremeno obavješćavanje javnosti, Hrvatske agencije za okoliš i prirodu i tijela Europske unije.

Granične vrijednosti izloženosti u radnoj okolini prikazane su u tablici 7 [17]. Granična vrijednost izloženosti na radu (GVI) je granica od prosjeka vremenski izmjerenih koncentracija (prosječna koncentracija) tvari (plinova, para, aerosola, prašine) u zraku na mjestu rada u zoni disanja radnika pri temperaturi od 20 °C i tlaku zraka od 1013 mbara, a koja prema sadašnjim saznanjima ne dovodi do oštećenja zdravlja pri svakodnevnom osamsatnom radu (uz normalne mikroklimatske uvjete i umjereno fizičko naprezanje) [17]. Kratkoročna granična vrijednost izloženosti (KGVI) je ona koncentracija tvari u kojoj radnik može bez opasnosti od oštećenja zdravlja biti izložen kroz kraće vrijeme. Izloženost takvoj koncentraciji može trajati najviše 15 minuta i ne smije se ponoviti više od četiri puta tijekom radnog vremena. Između dvije izloženosti toj koncentraciji mora proći najmanje 60 minuta [17]. Naznaka *EU*** označava tvari za koje su utvrđene indikativne granične vrijednosti izloženosti prema Direktivi 2006/15/EC [17]. Prema propisima naznaka *T+* označava vrlo otrovne tvari, *T* otrovne, *O* oksidirajuće, *C* nagrizajuće tvari dok su naznakom *N* opisane tvari opasne za okoliš.

Iz navedenih parametara može se zaključiti da su otrovni kromovi spojevi krom (III) kromat, dikromov tris (kromat), kromov kromat, kromovi (III) anorganski netopivi spojevi, kromil diklorid, kromov oksiklorid. U vrlo otrovne kromosome spojeve ubrajaju se kromov (VI) trioksid i spojevi šesterovalentnog kroma. Karcinogena, reproduktivna i mutagena svojstva podijeljena su u tri kategorije. Kromov (VI) oksid je dokazano karcinogena tvar zbog čega pripada prvoj karcinogenoj kategoriji. Druga kategorija predstavlja tvari koje su vjerojatno karcinogene za čovjeka dok se trećom opisuju tvari koje izazivaju zabrinutost zbog mogućeg karcinogenog djelovanja. Prema mutagenim svojstvima kromovi (III) anorganski netopivi spojevi, kromov (VI) trioksid, kromil diklorid, kromov oksiklorid i kromovi (VI) spojevi pripadaju drugoj mutagenoj kategoriji kojom se opisuju tvari vjerojatno mutagene za čovjeka. U drugu reproduktivnu kategoriju ubrajaju se kromovi šesterovalentni spojevi te se smatra da vjerojatno smanjuju plodnost u ljudi i/ili uzrokuju razvojnu otrovnost u ljudi.

Tablica 7. Granične vrijednosti i kratkoročne granične vrijednosti izloženosti za krom pri radu

Ime tvari	GVI		KGVI		Karcinonogena kategorija	Mutagena kategorija	Reproduktivna kategorija	Naznake, označavanje tvari
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³				
Krom kao metal		2						EU**
Kromovi (II) anorganski netopivi spojevi		2						EU**
Krom (III) kromat, dikromov tris (kromat), kromov kromat		2			2			O, T, C, N
Kromovi (III) anorganski netopivi spojevi		2			2	2		EU**; O, T, N
Kromov (VI) trioksid		0,05			1	2	3	O, T+, N
Kromil diklorid, kromov oksiklorid		0,05			2	2		O, T, C, N
Kromovi (VI) spojevi		0,05			2	2	2	EU**; O, T+, N

*EU** tvari za koje su utvrđene indikativne granične vrijednosti izloženosti prema Direktivi 2006/15/EC*

T+ vrlo otrovne tvari, T otrovne, O oksidirajuće, C nagrizajuće tvari, N tvari opasne za okoliš

Zbog alergeni svojstava i velike prisutnosti kroma u tekstilnim materijalima propisane su granične vrijednosti kroma u odjeći prema klasi i namjeni proizvoda *Öko - tex Standardom*, prikazane u tablici 8 [6].

Tablica 8. Vrijednosti maksimalno dopuštenih koncentracija kroma za odjeću prema klasi i namjeni proizvoda *Öko - tex Standardom*.

MDK	za dječju odjeću	Za odjeću u izravnom kontaktu s kožom	Za odjeću u neizravnom kontaktu s kožom	Za dekorativni materijal
Cr (ppm)	1,0	2,0	2,0	2,0

Uz štetne utjecaje, zakonom su obuhvaćeni i pozitivni utjecaji kromovih spojeva na zdravlje ljudi. Krom (III) klorid, krom (III) sulfat, krom (III) laktat trihidrat, krom (III) nitrat i krom (III) pikolinat su mineralne tvari koje se upotrebljavaju kao dodatak prehrani čija je uporaba dozvoljena Pravilnikom o dodacima prehrani NN 126/2013, uz propisan najveći dnevni unos kroma od 150 µg, a preporučeni dnevni unos iznosi 40 µg [26]. Zdravstvena ispravnost dana je za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom. Poznavajući široku primjenu kroma kao zaštitnog premaza protiv korozije, Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom NN 125/2009, obvezuje se zaštita metalnog posuđa, pribora, opreme i uređaja metalnim kromovim prevlakama, ali njihova bojila ne smiju sadržavati više od 0.1 % kroma [27].

6. Metode analize

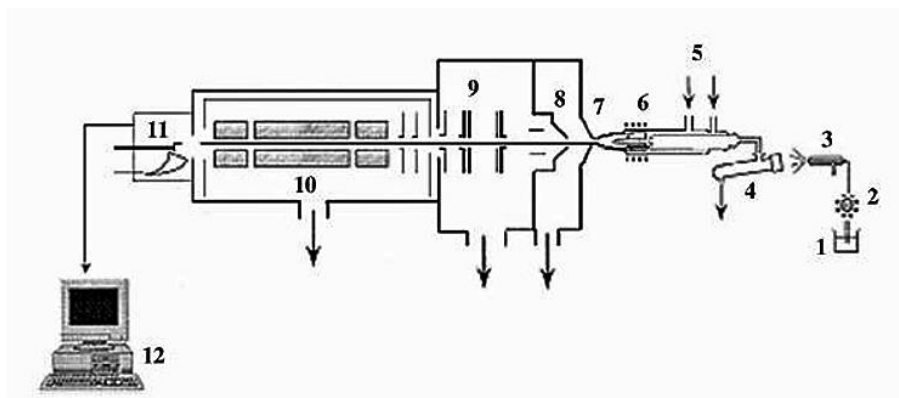
Prema hrvatskim normama teški metali najčešće se u vodama i tekstilnim materijalima određuju spektrometrijski, metodom apsorpcijske spektrometrije ili spektrometrijski, induktivno spregnutom plazmom, ovisno o vrsti vode, odnosno tekstilnom materijalu [6]. Apsorpcijska spektrometrija je analitička metoda s monokromatskim zračenjem u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra temeljena na sposobnosti čestica da apsorbiraju zračenje i reakcijama stvaranja kompleksa. Metoda induktivno spregnute plazme je tehnika pri kojoj se induktivno spregnuta plazma koristi kao ionizacijski izvor, a detekcija se vrši masenom spektrometrijom.

6.1. Određivanje ukupnog kroma

Najveća razina onečišćenja ukupnog kroma u vodi iznosi 100 µg / L [28]. Ukupni krom u pitkoj vodi ili otpadnoj vodi određuje se spektrometrijski - induktivno spregnutom optičkom emisijskom spektrometrijom (ICP-OES) ili induktivno spregnutom plazmom s masenom spektrometrijom (ICP-MS).

ICP-OES je analitička metoda određivanja elemenata u tragovima koja princip funkcioniranja temelji na kombinaciji dvije tehnike, ICP-a i AES-a [29]. Prednosti ove metode su visoka osjetljivost, nizak limit detekcije, mala kemijska interferencija, a mjerenje je moguće provesti u dijelu ultraljubičastog spektra čime je ova tehnika pogodna za određivanje gotovo svih elemenata periodnog sustava.

ICP-MS je tehnika za analizu elemenata u tragovima u kojoj se kao ionizacijski izvor koristi induktivno spregnuta plazma, a za detekciju nastalih iona koristi se maseni spektrometar [30]. Rad ICP-MS instrumenta dijeli se u nekoliko faza: uvođenje uzorka, stvaranje iona, regija sučelja, usmjeravanje iona, razdvajanje iona i detekcija [30]. Osnovne komponentne ICP-MS instrumenata su raspršivač, komora za sprejanje, baklja, detektor, sučelje, instrument za odvajanje masa i vakuumaska komora, slika 3 [30]. Prednost ove analitičke metode je vrlo niska granica detekcije, pokrivanje širokog raspona elemenata i brzina provođenja analize.



Slika 3. Dijelovi ICP-MS instrumenta: 1-tekući uzorak, 2-pumpa, 3-raspršivač, 4-komora za sprejanje, 5-ulazi za plin argon u baklju, 6-baklja, 7-prvi konus, 8-drugi konus, 9-ionske leće, 10-kvadrupolni maseni analizator, 11-detektor multiplikator elektrona, 12-sakupljanje podataka

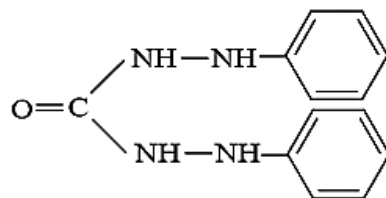
Američka agencija za okoliš (EPA), uvodeći metode EPA 200.8 i EPA 200.7, opisala je postupak provođenja spektrometrijskih metoda ICP-OES i ICP-EMS. Metodom EPA 200.8 omogućeno je utvrđivanje nepoznate količine onečišćenja zbog niže granice detekcije. Metoda EPA 200.8 može se koristiti za analizu ukupnog kroma u pitkoj, površinskoj, podzemnoj i otpadnoj vodi.

6.2. Određivanje kroma (III) i kroma (VI)

Američka agencija za okoliš (EPA) propisala je dvije metode za utvrđivanje kroma (VI), EPA 218.6 i 218.7. Metodom ionske kromatografije 218.6 može se postići granica detekcije stupca analita 0,0044 ili 0,0054 $\mu\text{g/L}$ [28]. Granica detekcije u obje metode će ovisiti o volumenu ubrizgavanja, promjeru stupca, brzini protoka eluenta, volumenu reagensa i brzini protoka reagensa.

Za određivanje kroma najčešće se koristi spektrometrijska metoda određivanjem kompleksa 1,5 – difenilkarbazida i kroma, opisana prema normi ISO 11 083 : 1998 [31]. Koristi se za određivanje kakvoće vode i kroma (VI) u koncentracijskom području od 0,05 mg/L do 3 mg/L.

1,5–difenilkarbazid je kristalni prašak bijele boje, slika 4 [6]. Kod određivanja kroma dolazi do oksidacije u 1,5–difenilkarbazon koji stvara komplekse crveno–ljubičaste boje pri reakciji s šesterovalentnim kromom.



Slika 4. Molekula 1,5 - difenilkarbazida

Ukoliko je prisutan kation trovalentnog kroma potrebno ga je oksidirati uz pomoć amonijevog persulfata ili kalijevog permanganata. Metoda je pogodna za određivanje malih koncentracija kroma zbog osjetljivosti reakcije i visoke selektivnosti. Na formiranje kompleksa značajno utječe i pH otopine pri čemu najveća apsorbancija i optimalna vrijednost za određivanje kroma u vodenim otopinama iznosi 2 te se nastajanje kvantitativno odvija u sulfatno kiselom mediju.

7. Fitoremedijacija

Onečišćenost tla teškim metalima predstavlja svjetski ekološki problem zbog čega se razvijaju brojne tehnologije uklanjanja onečišćenja s ciljem razvijanja ekološko prihvatljivih metoda sanacije. Među najznačajnijim metodama je tehnologija bioremedijacije koja se provodi *in situ* gdje se tlo tretira na području gdje su utvrđene onečišćujuće tvari ili *ex situ* što podrazumijeva uklanjanje i prijevoz onečišćenja koji se zatim tretira na nekoj drugoj lokaciji. *Ex situ* metoda je brža, lakše se kontrolira i omogućuje razgradnju šireg spektra tvari [10].

Tehnologija bioremedijacije pri kojoj se tlo sanira uz pomoć biljaka naziva se fitoremedijacija. Temelji se na sposobnosti biljaka za akumuliranje velikih količina metala koji su i prirodno prisutni u njihovim tkivima do razine u kojoj je biljci omogućen rast i razvoj bez da uzrokuju simptome toksičnosti [9]. Biljke akumuliraju metale iz tla i vode, ali akumuliraju i teške metale uključujući krom. Krom nema značajnu ulogu u razvitku bioloških funkcija biljke. Biljka koja sadrži krom u prekomjernoj koncentraciji najčešće će biti zaražena klorozom (bolest biljke pri kojoj dolazi do zaostajanja u njenom rastu i žućenja listne mase). Biljne vrste tolerantne na visoke koncentracije toksičnih tvari nazivaju se hiperakumulatorima. Te biljne vrste imaju sposobnost brzog translociranja elemenata kroz korijen u nadzemni dio biljke, najčešće su male nadzemne biljne mase i sporog rasta, selektirane na akumulaciju određenog metala bez ikakvih promjena uzrokovanih povećanom koncentracijom teških metala te se mogu iskorištavati samo u svojim prirodnim staništima. Kapacitet akumulacije teških metala kod biljaka opisan je fitoakumulacijskim koeficijentom, omjerom koncentracije pojedinog metala u biljci i njegove koncentracije u tlu. U slučaju da je taj koeficijent veći od 1, biljka se može smatrati potencijalnim fitoakumulatorom.

Hiperakumulatori su osnova fitoremedijacije. Hiperakumulatorske biljke u tim procesima su smeđa ili indijska gorušica, poljski mošnjak, suncokreti, hibridna topola, trave. Istraživajući utjecaj poplava uz tok rijeke Drave [32] izračunat je fitoakumulacijski koeficijent za krom pri čemu je najveća sposobnost akumulacije kroma izračunata za biljku krasoliku.

Krasolika (slika 5) je višegodišnja biljka porijeklom iz Sjeverne Amerike. Ima vretenasti i razgranat korijen, uspravnu stabljiku visine 20-90 cm dok je gornji dio biljke razgranat s mnogo listova koji su prikriveni sitnim dlačicama. Središnji cvjetovi su žuti, a listovi bijeli. Raste na zapuštenim poljima, na suhim područjima, vlažnim livadama i pašnjacima [32].



Slika 5. Krasolika, *Erigeron annuus* L.

Osim krasolike, značajne hiperakumulatorske biljke za krom su lucerna, zlatošipka, maslačak i gavez.

Fitoremedijacija je najprihvatljivija metoda za okoliš, ne remeti prirodnu ravnotežu okoliša, primjenjuje se za remedijaciju velikih površina, jeftina je, poboljšava bioraznost i ne narušava strukturu tla, stvara mali volumen otpada i smanjuje emisiju čestica tla u zrak. Nažalost, potreban je dugi vremenski period sanacije tla te je primjena ograničena samo na dubinu korijena. Mora se obratiti pozornost na fitotoksična ograničenja pri čemu postoji mogućnost od onečišćenja podzemnih voda i opasnost za životinje. Postoje razni oblici fitoremedijacije, no za uklanjanje kroma i njegovih spojeva primjenjuje se fitoekstrakcija i fitostabilizacija.

Fitoekstrakcija se provodi uz pomoć indijske gorušice, poljskog mošnjaka, suncokreta ili hibridne topole koje akumuliraju onečišćene tvari korijenovim sustavom i translociraju ih do stabla i listova. Tehnika je pogodna za remedijaciju velikih površina onečišćenog zemljišta na malim dubinama s niskim do umjerenim količinama onečišćenja kao i za onečišćivače koji se ne zadržavaju dugo u korijenu biljke kao što

je kation šesterovalentnog kroma [9]. Uspješnost metode ovisi i o dubini korijenske mase i bujnosti nadzemne biljne mase hiperakumulatora. Nakon što se krom veže u hiperakumulatorsku biljku, biljke se uklanjaju s površine i spremaju se na odlagališta opasnog otpada ili se odvoze u spalionice.

Fitostabilizacija je metoda blokiranja onečišćivača u tlu absorpcijom i akumulacijom u zoni korijena biljke [10]. Hiperakumulatorske biljke karakteristične za ovu metodu su indijska gorušica, hibridna topola ili trava. Ne dolazi do premještanja tla, metoda se provodi na onečišćenoj površini pri čemu se teški metali vežu za dijelove vegetacije na toj lokaciji, što uz njihovu mogućnost razgradnje i ispiranja predstavlja najveći nedostatak. Metoda se najčešće primjenjuje za fitostabilizaciju otvorenih rudokopa, kamenoloma i pri sanaciji deponija otpada [10]. Fitostabilizacijom se stabilizira onečišćivalo, akumulacijom u korijenu ili precipitacijom unutar korijenske zone biljke, pri čemu onečišćujuća tvar ostaje na istom mjestu dok se fitoekstrakcijom biljka uklanja s onečišćenog tla.

Kako bi se poboljšale i ubrzale fitoremedijacijske metode, danas je naglasak na razvijanju kompleksnih spojeva kelata koji poboljšavaju fizikalna, kemijska i biološka svojstva zemlje tako da obuhvate metalne ione i olakšavaju apsorpciju metala, no povećavaju mogućnost onečišćenja podzemne vode fitoremedijacijom [33].

Biljna masa na koju su vezani teški metali predstavlja opasan otpad koji treba propisno zbrinuti. Fitorudarenje je proces u kojem se sade hiperakumulatorske biljke na područjima gdje je tlo bogato teškim metalima u svrhu dobivanja vrijednih sirovina [33]. Fitorudarenje je ekološki prihvatljivija metoda dobivanja sirovina kojom se izoliraju metali iz onečišćenog tla te se smanjuje količina otpadne biljne mase u usporedbi s drugim fitoremedijacijskim metodama.

8. Zaključak

Krom je slabo zastupljeni metal Zemljine kore, no neophodan je i esencijalni element u organizmu sa širokom i korisnom primjenom. Osnovna uloga kroma kao mikroelementa u tijelu je regulacija šećera u krvi. Povišenje koncentracije kroma u okolišu ponajviše proizlazi iz različitih industrija gdje se koristi za zaštitu od korozije, izradu čelika, boje, pigmenata, zaštitnih sredstava i tekstilnih materijala. Značajan izvor onečišćenja ostvaruje se i poljodjelskom aktivnošću. Opasnost od onečišćenja teškim metalima, uključujući krom, prvenstveno proizlazi iz antropogenih utjecaja prekomjernim i nekontroliranim unosom u okoliš, zbog čega je potrebno provoditi regulative povoljne za okolišne sastavnice i ljudsko zdravlje na globalnoj razini. Kružnim ciklusom u prirodi, od stijena ili tla do biljaka životinja i natrag u tlo, krom kao onečišćivalo je podjednako velika prijetnja za sve sastavnice okoliša. Kao element u tragovima potreban je organizmu za obavljanje svih biokemijskih funkcija u organizmu, no pretjeranim unosom postaje karcinogena i opasna tvar pa čak i smrtonosna. Razvitkom zelenih tehnologija sanacije potrebno je sanirati postojeća onečišćenja teških metala u tlu. Krom i njegovi spojevi potencijalna su prijetnja za onečišćenje okoliša, no uz praćenje emisija i graničnih vrijednosti onečišćujućih tvari za zrak, vodu i tlo mogu se spriječiti štetni utjecaji kroma na okoliš i zdravlje ljudi.

9. Literatura

- [1] Eky. *Krom*. Dostupno na:
<http://www.koval.hr/blogeky/minerali/minerali/krom.html>. Datum pristupa:
24.06.2018.
- [2] Filipović, I., Lipanović, S. *Opća i anorganska kemija*. 4.izd. Zagreb: Školska knjiga; 1982. str. 895-902.
- [3] Šarić, M., Žuškin, E. *Medicina rada i okoliša*. 1.izd. Zagreb: Medicinska naklada; 2002. str. 144-148
- [4] Alfonsson, E. *Corrosion of Stainless Steels*. Avesta Sheffield Corrosion Handbook; 1994. p. 9-17.
- [5] Dopuđa, B. *Periodni sustav elemenata*. Dostupno na:
www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cr/spojevi.html. Datum pristupa: 24.06.2018.
- [6] Hačko J., Andrić S. *Razvoj spektrofotometrijske metode za određivanje ukupnog kroma u otpadnim vodama tekstilne i kožarske industrije*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno – tehnološki fakultet. 2011.
- [7] Briški, F. *Interna skripta za studente prediplomskih studija Ekoinženjerstvo i Kemijsko inženjerstvo*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2010.
- [8] IPCS (International Programme on chemical safety). *Chromium*. Geneva: WHO; 1988. p. 35-49
- [9] Radić Lakoš T., Radečić M. *Upotreba hiperakumulatora teških metala u remedijaciji onečišćenog tla*. Veleučilište u Šibeniku. 2010.
- [10] Kisić, I. *Sanacija onečišćenog tla*. 1.izd. Zagreb: Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2011. str. 171-216
- [11] IPCS (International Programme on chemical safety). *Inorganic chromium (VI) compounds*. Geneva: WHO; 2013. p. 10-15
- [12] Abraham J., Dowling K., Florentine S. Risk of post fire metal mobilization into surface water resources. *Sci. Total. Environ.* 2017. 599-600, pp. 1740-1755.
- [13] Valić, F., i suradnici. *Zdravstvena ekologija*. 1.izd. Zagreb: Medicinska naklada; 2001. str. 13-121

- [14] *Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe*. Narodne novine. 2017. Broj 2848.
- [15] IPCS (International Programme on chemical safety). *Inorganic chromium (III) compounds*. Geneva: WHO; 2009. p. 11-18
- [16] Beritić-Stahuljak, D., Žuškin, E., Valić, F., Mustajbegović, J. *Medicina rada*. 1.izd. Zagreb: Medicinska naklada; 1999. str. 50-52
- [17] *Pravilnik o graničnim vrijednostima izloženosti opasnim tvarima pri radu i o biološkim graničnim vrijednostima*. Narodne novine. 2013. Broj 1507.
- [18] Lakatoš J. *Koncentracija mikroelemenata cinka, bakra i kroma u kosi, serumu i amnijskoj tekućini zdravih trudnica*. Magistarski rad. Zagreb: Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. 1987.
- [19] Zrilić I. *Ispitivanje alergije na kromate i kobalt kod građevinskih radnika*. Magistarski rad. Zagreb: Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. 1979.
- [20] Mehulić K., Mehulić M., Kos P., Komar D., Prskalo K. Ispitivanje kontaktne alergije na građivne i pomoćne protetske materijale. *Acta. Stomatol. Croat.* 2004. 38, str. 341-347
- [21] *Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja*. Narodne novine. 2014. Broj 167.
- [22] HRN ISO 10381-1:2009. Kakvoća tla -- Uzorkovanje -- 1. dio: Upute za nacrt programa uzorkovanja (ISO 10381-1:2002)
- [23] HRN ISO 18512:2009. Kakvoća tla -- Upute o čuvanju uzoraka na duže i kraće vrijeme (ISO 18512:2007)
- [24] *Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda*. Narodne novine. 2013. Broj 1681.
- [25] *Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora*. Narodne novine. 2017. Broj 2073.
- [26] *Pravilnik o dodacima prehrani*. Narodne novine. 2013. Broj 2740.
- [27] *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom*. Narodne novine. 2009. Broj 3092.

- [28] *Total Chromium & Hexavalent Chromium Measurement*. Dostupno na: <https://www.thermofisher.com/hr/en/home/industrial/environmental/environmental-learning-center/contaminant-analysis-information/anion-analysis/total-chromium-hexavalent-chromium-analysis.html>. Datum pristupa: 24.06.2018.
- [29] Dizdar A. *Mikrovalna i ultrazvučna digestija pepela krutih goriva*. Diplomski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2012.
- [30] Brzović A. *Razvoj i validacija metode za određivanje elementarnih onečišćenja u eritromicinu*. Diplomski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet. 2016.
- [31] HRN ISO 11083:1998. Kakvoća vode -- Određivanje kroma (VI) -- Spektrometrijska metoda s 1,5 - difenilkarbazidom (ISO 11083:1994)
- [32] Bosilj D., Tošić I., Zemljak D. *Utjecaj poplava na onečišćenje okoliša teškim metalima uz tok rijeke Drave*. Varaždin: Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet. 2015.
- [33] Beber, J. *Mogućnosti eksploatacije cinka uz pomoć biljaka*. Završni rad. Varaždin: Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet. 2016.

10. Popis slika

Slika 1. Krom

Slika 2. Kruženje kroma u prirodi

Slika 3. Dijelovi ICP-MS instrumenta

Slika 4. Molekula 1,5 - difenilkarbazida

Slika 5. Krasolika, *Erigeron annuus* L.

11. Popis tablica

Tablica 1. Teško topljivi spojevi trovalentnog kroma

Tablica 2. Postotni udjeli kroma u poljoprivrednim tlima Welsa i Engleske

Tablica 3. Postotni udjeli izvora onečišćenja kromom u vodi

Tablica 4. Kemijski parametri zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku
potrošnju

Tablica 5. Procjena rizika od karcinogena

Tablica 6. Preporučeni dnevni unos nekih esencijalnih i vjerojatno esencijalnih
elemenata

Tablica 7. Granične vrijednosti i kratkoročne granične vrijednosti izloženosti za
krom pri radu

Tablica 8. Vrijednosti maksimalno dopuštenih koncentracija kroma za odjeću